

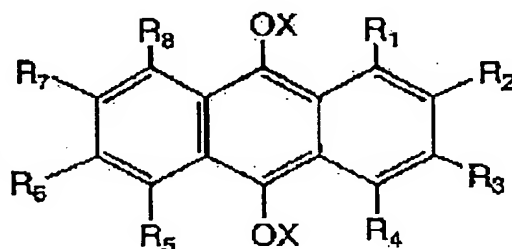
11)Publication number : 2000-344704
43)Date of publication of application : 12.12.2000

C07C 41/16
C07C 43/20
C07C319/20
C07C323/21
C08F 2/50
G03F 7/028

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD
(72)Inventor : TANIGUCHI NOBUO
KOYANAGI TAKAO
SHIMURA KATSUNORI

Priority number :	11021187	Priority date :	29.01.1999	Priority country :	JP
	11073275		18.03.1999		JP
	11085070		29.03.1999		JP

SOLUTION: The objective compound is expressed by formula [R1 to R8 are each H, a 1-12C alkyl or the like; X is (CH₂)₁Y, ((CH₂)_mO)_nZ ((l) is 2-8; (m) and (n) are each 1-4) or the like; Y is F or Cl; Z is a 1-8C alkyl or the like], e.g. 9,10-di(2-bromoethoxy)anthracene. The photopolymerization composition contains a cation-polymerizable compound (e.g. epoxy compound), an energy ray sensitive cationic polymerization initiator (e.g. a sulfonium salt) and the objective compound as essential constituent components preferably at ratios of 100:(0.1-30):(1-30). The composition is useful for printing ink, coating material, etc.



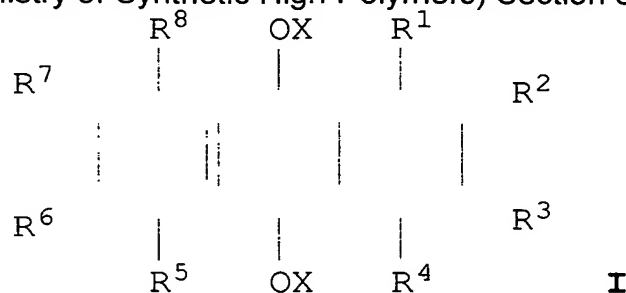
[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

133:151077

Novel anthracene compounds, resin composition containing the same, and process for producing 9,10-dietherified anthracene derivative.

Taniguchi, Nobuo; Koyanagi, Hiroo; Shimura, Katsunori (Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Japan). PCT Int. Appl. WO 2000044700 A1 3 Aug 2000, 68 pp. DESIGNATED STATES: W: CN, KR, US; RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE. (Japanese). (World Intellectual Property Organization). CODEN: PIXXD2. CLASS: ICM: C07C043-20. ICS: C07C041-16; C08G059-68. APPLICATION: WO 2000-JP404 27 Jan 2000. PRIORITY: JP 1999-21187 29 Jan 1999; JP 1999-73275 18 Mar 1999; JP 1999-85070 29 Mar 1999. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 35 (Chemistry of Synthetic High Polymers) Section cross-reference(s): 25, 74



Novel 9,10-dietherified anthracene compds. are represented by I (R_{1-8} = H, C_{1-12} alkyl, fluorine, bromine, cyano, Ph, cyclohexyl, hydroxy, benzyl, cyclohexylmethyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, OR_9 , COR_9 , or SR_9 ; R_9 = C_{1-8} alkyl, Ph, benzyl, cyclohexylmethyl, 1-naphthyl, or 2-naphthyl; X = C_{2-8} alkyl substituted by halogeno, Ph, or naphthyl, C_{1-4} alkyl substituted by C_{1-4} alkoxy, etc.; and Z = C_{1-8} alkyl, C_{1-8} acyl, allyl, glycidyl, Ph, benzyl, cyclohexyl, benzoyl, naphthyl, etc.), useful as photosensitizers in a photopolymerizable compn., and prepd. by reducing an anthraquinone deriv. with hydrazine or a deriv. thereof and reacting the reduced anthraquinone deriv. with an alkylating agent. Reacting 37.8 g 2-ethylacnthaquinone in 215 g 30% NaOH and 50 mL EtOH and alkylating with 147.3 g 2-methoxyethyl tosylate at 75 ° gave 64.4% 2-ethyl-9,10-di(2-methoxyethoxy)anthracene (II) with m.p. 53°. A compn. contg. II 0.245, Cyacure UVI6990 0.49, propylene glycol monomethyl ether acetate 3.86, and an epoxy resin (derived from EPPN 503, dimethylolpropionic acid and tetrahydrophthalic anhydride) 5 g was coated on a glass plate and UV cured, showing good sensitizer effect.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344704

(P2000-344704A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

マーク* (参考)

C 0 7 C 41/16

C 0 7 C 41/16

43/20

43/20

D

319/20

319/20

323/21

323/21

C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-14326(P2000-14326)

(71) 出願人 000004086

(22) 出願日 平成12年1月24日 (2000. 1. 24)

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1丁目11番 2号

(31) 優先権主張番号 特願平11-21187

(72) 発明者 谷口 信雄

東京都北区志茂 3-17-2

(32) 優先日 平成11年1月29日 (1999. 1. 29)

(72) 発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚 3-31-9

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-73275

(72) 発明者 志村 克則

東京都青梅市野上町 2-19-3

(32) 優先日 平成11年3月18日 (1999. 3. 18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-85070

(32) 優先日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(54) 【発明の名称】 新規なアントラセン化合物、これを含有する樹脂組成物、9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法

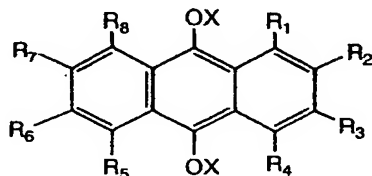
(57) 【要約】

【課題】 種々のカチオン重合性化合物に溶解性が良好で光増感剤として有用な新規なアントラセン化合物の開発、硬化性に優れ、優れた物性の硬化物を得ることが出来る光重合性組成物の開発、及びアントラキノン類から9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体を製造する

方法であって、触媒の回収工程を省略することが出来、かつ収率が良好で、短時間に製造することが出来る方法の開発。

【解決手段】 式

【化1】



(1)

で示される新規なアントラセン化合物、これを含有する光重合性組成物、アントラキノン類をヒドラジン類で還元してロイコ体とし、ついで適当なアルキル化剤を反応

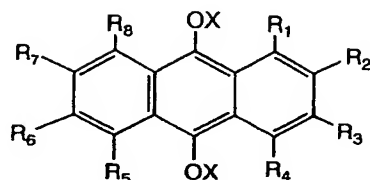
させることを特徴とする9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)で表される9,10-ジエーテル*

* 化アントラセン化合物

【化1】



(1)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 はそれぞれ単独に水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、 $-O-R_9$ 、 $-CO-R_9$ または $-S-R_9$ のいずれかである。更に R_9 は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかである。Xは、 $-(CH_2)_1Y$ 、 $-(CH_2)_mO$ 、 $-Z$ 、 $-(CH(CH_3)CH_2O)_nZ$ 、 $-(CH_2)_mO(CH_2)_nOZ$ 、アリル基、グリシジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基あるいは4-メチル-3-ペンテニル基のいずれかであり、さらにYはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フェニル基、シクロヘキシル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、Zは、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐状の飽和または不飽和アシル基、アリル基、グリシジル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、2-フェニルエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、ベンゾイル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、1は2~8の整数、mおよびnは1~4の整数である。)

【請求項2】式(1)において、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは R_7 のいずれか1つが水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、 $-O-R_9$ 、 $-CO-R_9$ または $-S-R_9$ (R_9 は $C_1 \sim C_6$ までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、残りが水素原子であり、 R_1 、 R_4 、 R_5 および R_8 が水素原子であり、Xは、 $-(CH_2)_1Y$ 、 $-(CH_2)_mO$ 、 $-Z$ 、 $-(CH(CH_3)CH_2O)_nZ$ 、 $-(CH_2)_mO(CH_2)_nOZ$ 、アリル基、グリシジル基、シクロ

ヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基あるいは4-メチル-3-ペンテニル基のいずれかであり、さらにYはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フェニル基、シクロヘキシル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、Zは、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐状の飽和または不飽和アシル基、アリル基、グリシジル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、2-フェニルエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、ベンゾイル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、1は2~8の整数、mおよびnは1~4の整数である。)のいずれかであり、残りの置換基が水素原子である請求項1に記載のアントラセン化合物。

【請求項3】式(1)において、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは R_7 のいずれか1つが水素原子あるいはエチル基であり、残りの置換基が水素原子であり、 R_1 、 R_4 、 R_5 および R_8 が水素原子であり、Xは、 $-(CH_2)_1Y$ 、 $-(CH_2)_mO$ 、 $-Z$ 、 $-(CH(CH_3)CH_2O)_nZ$ 、 $-(CH_2)_mO(CH_2)_nOZ$ 、アリル基、グリシジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基あるいは4-メチル-3-ペンテニル基のいずれかであり、さらにYはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フェニル基、シクロヘキシル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、Zは、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐状の飽和または不飽和アシル基、アリル基、グリシジル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、2-フェニルエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、ベンゾイル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、1は2~8の整数、mおよびnは1~4の整数で示される請求項1に記載のアントラセン化合物。

【請求項4】式(1)において、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは

はR₇のいずれか1つがエチル基であり、残りの置換基が水素原子であり、R₁、R₂、R₃およびR₄が水素原子であり、Xが2-メトキシエチル基である請求項1に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物。

【請求項5】必須構成成分として、(1) カチオン重合性化合物と(2) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と(3) 請求項1に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。

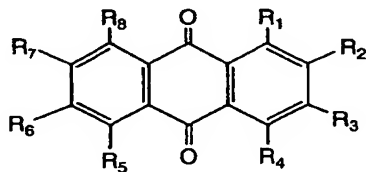
【請求項6】アントラセン化合物が請求項2に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物である請求項5に記載の光重合性組成物。

【請求項7】9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物が請求項3に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物である請求項5に記載の光重合性組成物。

【請求項8】アントラキノン類をヒドラジン類で還元し、次いでアルキル化剤を反応させることを特徴とする9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法。

【請求項9】アントラキノン類が式(2)

【化2】



(2)

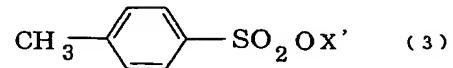
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈はそれぞれ単独に水素原子、C₁~C₁₂のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、-O-R₉、-CO-R₉または-S-R₉ (R₉はC₁~C₄までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかである。)のいずれかである。)で表される化合物である請求項7に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法。

【請求項10】式(2)において、R₁、R₃、R₅あるいはR₇のいずれか1つが水素原子、C₁~C₁₂のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、-O-R₉、-CO-R₉または-S-R₉ (R₉はC₁~C₄のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、残りの置換基が水素原子であ

り、R₁、R₃、R₅およびR₇が水素原子である請求項8に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセンの製造方法。

【請求項11】式(2)において、R₁、R₃、R₅あるいはR₇のいずれか1つがエチル基であり、残りの置換基が水素原子である請求項8に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセンの製造方法。

【請求項12】アルキル化剤が、下記式(3)【化3】



で表されるp-トルエンスルホン酸エステル化合物または式



で表されるアルキルスルホン酸エステル化合物または式 (X'O)₂SO₂ (5)

で表される硫酸エステル化合物(式中、R₁₀はメチル基、エチル基あるいはトリフルオロメチル基のいずれかであり、X'はC₁~C₁₈までの直鎖または分岐状のアルキル基、ベンジル基、α-メチルベンジル基、-(CH₂)₁Y、-(CH₂)_nYO、-(CH₂)_nYO、-(CH₂)_nYO、-(CH₂)_nYO、アリル基、グリシジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基あるいは4-メチル-3-ペンテニル基のいずれかであり、さらにYはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フェニル基、シクロヘキシル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、ZはC₁~C₄の直鎖または分岐状のアルキル基、C₁~C₄の直鎖または分岐状の飽和または不飽和アルキル基、アリル基、グリシジル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、2-フェニルエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、ベンゾイル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、1は2~8の整数、mおよびnは1~4の整数である。)である請求項8、請求項9、請求項10または11のいずれか1項に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法。

【請求項13】アルキル化剤が、式(3)で表されるp-トルエンスルホン酸エステルである請求項8、請求項9、請求項10または請求項11のいずれか1項に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光増感剤として有

用な新規なアントラセン化合物、それを含有する樹脂組成物及び9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物の新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤を用いた光重合性組成物は、ラジカル重合性化合物と光ラジカル重合開始剤を用いた光重合性組成物に比べると酸素による硬化阻害を受けないというメリットがあるが、硬化速度が遅いのが欠点である。カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤を用いた光重合性組成物の硬化速度を上げる方法として、例えば特表平10-502461等で9, 10-ジメトキシ-2-エチルアントラセンのようなアントラセン化合物を増感剤として用いる方法が知られている。更に、特開平10-147608には、このような増感作用のあるアントラセン化合物の具体例として種々のアントラセン誘導体が記載されている。

【0003】また、アントラセン誘導体の製造方法に関して、アントラキノンなどのキノンを還元してアントラセンなどの芳香族化合物を合成する方法は古くから知られている。例えば、J. P. ShaeferはJ. Org. Chem., 25, 2027 (1916)において、塩酸中で Sn-Hg による方法、E. L. MartinはJ. Am. Chem. Soc., 58, 1438 (1936)において、水酸化ナトリウム水溶液中で Zn-Cu による製法を報告している。またこのように金属を用いた還元については、K. Tsuda, E. Ohki, S. NozoeらがJ. Org. Chem., 28, 786 (1963)において Zn による方法を、特公平7-108893においても Zn による還元法が報告されている。また金属塩を用いた製法については、A. J. FatiadiおよびW. F. Sagerが文献"Organic Syntheses", Coll. Vol. V, p. 595 (1973)において $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた製法を、またJ. R. HansonおよびS. MehtaはJ. Chem. Soc., C, 1969, 2349において CrCl_2 による製法について報告している。一方、金属水素錯化合物については、H. C. BrownらがIsrael J. Chem., 1, 430 (1963)において $\text{LiAlH}(\text{O}-\text{tC}_4\text{H}_9)_3$ による製法を、J. Am. Chem. Soc., 87, 5614 (1965)において $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$ による製法を、J. Am. Chem. Soc., 88, 1458 (1966)において LiAlH_4 による製法を、またJ. Am. Chem. Soc., 88, 1458 (1966)において AlH_3 による製法についてそれぞれ報告している。またG. S. PansonおよびC. E. WeillはJ. Org. Chem., 22, 120 (1957)において NaBH_4 を用いた製法について報告している。しかし、ヒドラジン類を用いてアントラキノンなどのキノンを還元して9, 10-ジエーテル化アントラセンなどの芳香族化合

*物を合成する方法は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来知られているアントラセン化合物は高融点の結晶性の強い化合物であり、種々のカチオン重合性化合物に対する溶解性が悪く、光重合性組成物への添加量を上げられなかったり、一旦溶解しても保存条件によって分離してしまふなどの欠点があった。

【0005】また、9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物の製造方法に関して、有機化学反応を行う場合、通常の場合においては重金属を使用することは余り多くないが、還元反応においては上述した Zn 、 Cu 、 Sn および Cr といったような重金属がしばしば利用される。反応終了後、これら重金属は目的とする化合物に含まれることはまずない。しかし、反応終了後には、これら重金属は回収され、廃棄しなければならない。これら重金属は、自然環境の中では生物や環境に有害なイオンを生じ易いので、廃棄する場合には特別な処理が必要となる。また金属水素錯化合物の場合、水素化アルミニウムリチウムや水素化アルミニウムナトリウムは水と激しく反応して水素を発生し、反応後も過剰に残存していたりすると水と接触したときに水素が発生して危険を伴う。また水素化ホウ素ナトリウムや水素化ホウ素リチウムは一般に高価である。なおボランやジボランを用いたボラン還元もキノンを還元して芳香族化合物を合成するのに利用することができるが、この場合のボラン還元反応は非常にゆっくりしたものであり、目的とする芳香族化合物を製造するにはコストパフォーマンスが合わない可能性が高い。

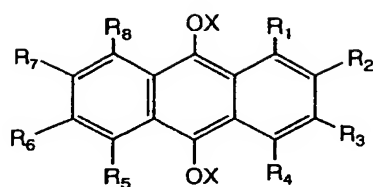
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、比較的融点が低く種々のカチオン重合性化合物に対する溶解性に優れ、カチオン重合開始剤の増感剤として極めて重要な新規なアントラセン誘導体を見出し、更にアントラキノン誘導体をヒドラジン類で還元してロイコ体とし、次に適当なアルキル化剤を反応させることにより、所望の構造のアントラセン誘導体の安価で簡易な製法を確立することに成功し、本発明を完成した。即ち、本発明は[1]式(1)で表される9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物

【0007】

【化4】

(1)



(1)

【0008】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 はそれぞれ単独に水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、 $-O-R_9$ 、 $-CO-R_9$ または $-S-R_9$ のいずれかである。更に R_9 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかである。Xは、 $-(CH_2)_mY$ 、 $-(CH_2)_mO$ 、 $-(CH(CH_3)CH_2O)_nZ$ 、 $-(CH_2)_mO(CH_2)_nOZ$ 、アリル基、グリシジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、4-tert-ブチルシクロヘキシル基あるいは4-メチル-3-ペンテニル基のいずれかであり、さらにYはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フェニル基、シクロヘキシル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、Zは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐状の飽和または不飽和アシル基、アリル基、グリシジル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、2-フェニルエチル基、2-ヒドロキシアシル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、ベンゾイル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、lは2~8の整数、mおよびnは1~4の整数である。)

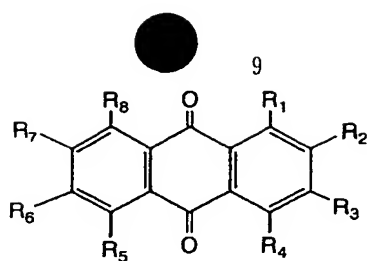
【2】式(1)において、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは R_7 のいずれか1つが水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、 $-O-R_9$ 、 $-CO-R_9$ または $-S-R_9$ (R_9 は $C_1 \sim C_4$ までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、残りの置換基が水素原子であり、 R_1 、 R_4 、 R^5 および R_8 が水素原子であり、Xは、 $-(CH_2)_lY$ 、 $-(CH_2)_mO$ 、 $-(CH(CH_3)CH_2O)_nZ$ 、 $-(CH_2)_mO(CH_2)_nOZ$ 、アリル基、グリシジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル*

基、2-ナフチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基あるいは4-メチル-3-ペンテニル基のいずれかであり、さらにYはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フェニル基、シクロヘキシル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、Zは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐状の飽和または不飽和アシル基、アリル基、グリシジル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、2-フェニルエチル基、2-ヒドロキシアシル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、ベンゾイル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、lは2~8の整数、mおよびnは1~4の整数である。)のいずれかであり、残りの置換基が水素原子である請求項1に記載のアントラセン化合物、【3】式(1)において、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは R_7 のいずれか1つが水素原子あるいはエチル基であり、残りの置換基が水素原子であり、 R_1 、 R_4 、 R^5 および R_8 が水素原子である請求項1に記載のアントラセン化合物、【4】式(1)において、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは R_7 のいずれか1つがエチル基であり、残りの置換基が水素原子であり、 R_1 、 R_4 、 R^5 および R_8 が水素原子であり、Xが2-メトキシアシル基である請求項1に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物、【5】必須構成成分として、(1)カチオン重合性化合物と(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と(3)請求項1に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物、【6】アントラセン化合物が請求項2に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物である請求項5に記載の光重合性組成物、【7】アントラセン化合物が請求項3に記載の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物である請求項5に記載の光重合性組成物、【8】アントラキノン類をヒドラジン類で還元し、次いで適当なアルキル化剤を反応させることを特徴とする9, 10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法、【9】アントラキノン類が式(2)

【0009】

【化5】

(2)



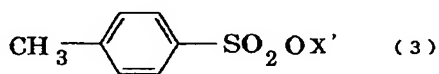
(2)

【0010】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 はそれぞれ単独に水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、 $-O-R_9$ 、 $-CO-R_9$ または $-S-R_9$ (R_9 は $C_1 \sim C_8$ までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかである。)のいずれかである。)で表される化合物である請求項3に記載の9、10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法、【10】式(2)の化合物が、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは R_7 のいずれか1つが水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、水酸基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、 $-O-R_9$ 、 $-CO-R_9$ または $-S-R_9$ (R_9 は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかである。)のいずれかであり、残りの置換基が水素原子であり、 R_1 、 R_4 、 R_5 および R_8 が水素原子である請求項8に記載の9、10-ジエーテル化アントラセンの製造方法、【11】式(2)の化合物が、 R_2 、 R_3 、 R_6 あるいは R_7 のいずれか1つが水素原子あるいはエチル基であり、残りの置換基が水素原子であり、 R_1 、 R_4 、 R_5 および R_8 が水素原子である請求項8に記載の9、10-ジエーテル化アントラセンの製造方法。【12】アルキル化剤が、式(3)

【0011】

【化6】

(3)



【0012】で表されるp-トルエンスルホン酸エステル化合物または式

R_1SO_2OX' (4)

で表されるアルキルスルホン酸エステル化合物または式($X'O$)₂SO₂ (5)

で表されるアルキルスルホン酸エステル化合物(式中、 R_{10} はメチル基、エチル基あるいはトリフルオロメチル基のいずれかであり、 X' は $C_1 \sim C_{18}$ までの直鎖または分岐状のアルキル基、ベンジル基、 α -メチルベンジ

(6)

特開2000-344704

10

ル基、 $-(CH_2)_lY$ 、 $-(CH_2)_mO)_nZ$ 、 $-(CH(CH_3)CH_2O)_nZ$ 、 $-(CH_2)_mO(C(H_2)_nOZ$ 、アリル基、グリシジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基あるいは4-メチル-3-ペンテニル基のいずれかであり、さらにYはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フェニル基、シクロヘキシル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、Zは $C_1 \sim C_8$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_1 \sim C_8$ の直鎖または分岐状の飽和または不飽和アシル基、アリル基、グリシジル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、2-フェニルエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、ベンゾイル基、シクロヘキシルメチル基、1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基のいずれかであり、lは2~8の整数、mおよびnは1~4の整数である。)である請求項8、請求項9、請求項10または請求項11のいずれか1項に記載の9、10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法、

【0013】【13】アルキル化剤が、式(3)で表されるp-トルエンスルホン酸エステルである請求項8、請求項9、請求項10または請求項11のいずれか1項に記載の9、10-ジエーテル化アントラセン誘導体の製造方法、に関するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】上記一般式(1)において $R_1 \sim R_8$ における、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、イソデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基等が挙げられる。また、 $-O-R_9$ としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、

【0015】イソペントキシ基、n-ヘキソキシ基、イソヘキソキシ基、n-ヘプトキシ基、イソヘプトキシ基、n-オクトキシ基、イソオクトキシ基、2-エチルヘキソキシ基、フェノキシ基、フェニルメチルオキシ基、シクロヘキソキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等が挙げられる。 $-CO-R_9$ としては、例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、tert-ブチルカルボニル

10

20

30

40

50

20

エチル基、2-(1-メチル-2-フェノキシエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-シクロヘキシルオキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-エトキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-アセトキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(1-メチル-2-フェノキシエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-シクロヘキシルオキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-(2-エトキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-(2-アセトキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-(1-メチル-2-フェノキシエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(2-(2-(2-シクロヘキシルオキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基等が挙げられる。(CH₂)_mO(CH₂)_nOZ、の具体例としては、例えば、2-(3-メトキシプロポキシ)エチル基、2-(3-エトキシプロポキシ)エチル基、2-(3-n-プロポキシプロポキシ)エチル基、2-(3-イソプロポキシプロポキシ)エチル基、2-(3-n-ブトキシプロポキシ)エチル基、2-(3-イソブトキシプロポキシ)エチル基、2-(3-n-ヘキソキシプロポキシ)エチル基、2-(3-イソヘキソキシプロポキシ)エチル基、2-(3-n-オクトキシプロポキシ)エチル基、2-(3-イソオクトキシプロポキシ)エチル基、2-(3-アセトキシプロポキシ)エチル基、2-(3-アリルオキシプロポキシ)エチル基、2-(3-ヒドロキシプロポキシ)エチル基、2-(3-フェノキシプロポキシ)エチル基、2-(3-シクロヘキシルオキシプロポキシ)エチル基、2-(3-(1-ナフトキシ)プロポキシ)エチル基、2-(4-メトキシブトキシ)エチル基、2-(4-エトキシブトキシ)エチル基、2-(4-n-プロポキシブトキシ)エチル基、2-(4-イソプロポキシブトキシ)エチル基、2-(4-n-ブトキシブトキシ)エチル基、2-(4-イソブトキシブトキシ)エチル基、2-(4-n-ヘキソキシブトキシ)エチル基、2-(4-イソヘキソキシブトキシ)エチル基、2-(4-n-オクトキシブトキシ)エチル基、2-(4-イソオクトキシブトキシ)エチル基、2-(4-アセトキシブトキシ)エチル基、2-

(4-アリルオキシブトキシ) エチル基、2-(4-ヒドロキシブトキシ) エチル基、2-(4-フェノキシブトキシ) エチル基、2-(4-シクロヘキシルオキシブトキシ) エチル基、2-(4-(1-ナフトキシ) ブトキシ) エチル基、3-(2-メトキシエトキシ) プロピル基、3-(2-エトキシエトキシ) プロピル基、3-(2-n-プロポキシエトキシ) プロピル基、3-(2-イソプロポキシエトキシ) プロピル基、3-(2-n-ブトキシエトキシ) プロピル基、3-(2-イソブトキシエトキシ) プロピル基、3-(2-n-ヘキソキシエトキシ) プロピル基、3-(2-イソヘキソキシエトキシ) プロピル基、3-(2-n-オクトキシエトキシ) プロピル基、3-(2-イソオクトキシエトキシ) プロピル基、3-(2-アセトキシエトキシ) プロピル基、3-(2-アリルオキシエトキシ) プロピル基、3-(2-ヒドロキシエトキシ) プロピル基、3-(2-フェノキシエトキシ) プロピル基、3-(2-シクロヘキシルオキシエトキシ) プロピル基、3-(2-(1-ナフトキシ) エトキシ) プロピル基、3-(4-メトキシブトキシ) プロピル基、3-(4-n-プロポキシブトキシ) プロピル基、3-(4-イソプロポキシブトキシ) プロピル基、3-(4-n-ブトキシブトキシ) プロピル基、3-(4-イソブトキシブトキシ) プロピル基、3-(4-n-ヘキソキシブトキシ) プロピル基、3-(4-イソヘキソキシブトキシ) プロピル基、3-(4-n-オクトキシブトキシ) プロピル基、3-(4-イソオクトキシブトキシ) プロピル基、3-(4-アセトキシブトキシ) プロピル基、3-(4-アリルオキシブトキシ) プロピル基、3-(4-ヒドロキシブトキシ) プロピル基、3-(4-フェノキシブトキシ) プロピル基、3-(4-シクロヘキシルオキシブトキシ) プロピル基、3-(4-(1-ナフトキシ) ブトキシ) プロピル基、4-(2-メトキシエトキシ) ブチル基、4-(2-エトキシエトキシ) ブチル基、4-(2-n-プロポキシエトキシ) ブチル基、4-(2-イソプロポキシエトキシ) ブチル基、4-(2-n-ブトキシエトキシ) ブチル基、4-(2-イソブトキシエトキシ) ブチル基、4-(2-n-ヘキソキシエトキシ) ブチル基、4-(2-イソヘキソキシエトキシ) ブチル基、4-(2-イソオクトキシエトキシ) ブチル基、4-(2-イソオクトキシエトキシ) ブチル基、4-(2-アセトキシエトキシ) ブチル基、4-(2-アリルオキシエトキシ) ブチル基、4-(2-ヒドロキシエトキシ) ブチル基、4-(2-フェノキシエトキシ) ブチル基、4-(2-シクロヘキシルオキシエトキシ) ブチル基、4-(2-(1-ナフトキシ) エトキシ) ブチル基、4-(3-メトキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-エトキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-n-プロポキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-イソプロポキシプロ

ポキシ) ブチル基、4-(3-n-ブトキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-イソブトキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-n-ヘキソキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-イソヘキソキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-n-オクトキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-イソオクトキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-アセトキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-アリルオキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-ヒドロキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-フェノキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-シクロヘキシルオキシプロポキシ) ブチル基、4-(3-(1-ナフトキシ) プロポキシ) ブチル基等が挙げられる。

【0017】上記一般式(1)で表されるアントラセン化合物のうち、好ましい化合物は前記[2]項のものであり、より好ましいものは同[3]項のものである。その代表例としては、9,10-ジ(2-プロムエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(アリルオキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-フェニルエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-エトキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-アセトキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-アリルオキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-ベンジルオキシエトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(アリルオキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-シクロヘキシルオキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-(2-フェニルエトキシ)エトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-ベンゾイルオキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-シクロヘキシルメチルオキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(4-メトキシブトキシ)アントラセン、9,10-ジ(4-(2-メトキシエトキシ)ブトキシ)アントラセン、9,10-ジシクロヘキシルメチルオキシアントラセン、9,10-ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)アントラセン、9,10-ジ(4-メチル-3-ペンテニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-フェニルエトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-アリルオキシエトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-(1-メチル-2-メトキシ)エトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(3-ヒドロキシプロポキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(4-ヒドロキシブトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-(1-ナフトキシ)エトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-(2-ナフトキシ)エトキシ)アントラセン、1-フェニルチオ-9,10-ジ

(2-メトキシエトキシ)アントラセン、2-ドデシル-9, 10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセン、2-ステアリル-9, 10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセン、2, 4-ジメチル-9, 10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセン、1-クロル-9, 10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセン、2-クロル-9, 10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセン等が挙げられ、特に好ましい化合物として2-エチル-9, 10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセンが挙げられる。

【0018】次に本発明の式(1)の9, 10-ジエテル化アントラセン誘導体の製造方法について説明する。原料である式(2)で表されるアントラキノン化合物の具体例としては、例えば無置換のアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-n-プロピルアントラキノン、2-n-プロピルアントラキノン、1-イソプロピルアントラキノン、2-イソプロピルアントラキノン、1-n-ブチルアントラキノン、2-n-ブチルアントラキノン、1-イソブチルアントラキノン、2-イソブチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-n-ペンチルアントラキノン、2-n-ペンチルアントラキノン、1-イソペンチルアントラキノン、2-イソペンチルアントラキノン、1-n-ヘキシルアントラキノン、2-n-ヘキシルアントラキノン、1-イソヘキシルアントラキノン、2-イソヘキシルアントラキノン、1-n-ヘプチルアントラキノン、2-n-ヘプチルアントラキノン、1-n-オクチルアントラキノン、2-n-オクチルアントラキノン、1-n-ノニルアントラキノン、2-n-ノニルアントラキノン、1-n-デシルアントラキノン、2-n-デシルアントラキノン、1-n-ドデシルアントラキノン、2-n-ドデシルアントラキノン、1-メトキシアントラキノン、2-メトキシアントラキノン、1-エトキシアントラキノン、2-エトキシアントラキノン、1-フェノキシアントラキノン、2-フェノキシアントラキノン、1, 2-ジメチルアントラキノン、1, 3-ジメチルアントラキノン、1, 4-ジメチルアントラキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン、2, 4-ジメチルアントラキノン、2, 5-ジメチルアントラキノン、2, 6-ジメチルアントラキノン、3, 4-ジメチルアントラキノン、1, 2-ジエチルアントラキノン、1, 3-ジエチルアントラキノン、1, 4-ジエチルアントラキノン、2, 3-ジエチルアントラキノン、2, 4-ジエチルアントラキノン、2, 5-ジエチルアントラキノン、2, 6-ジエチルアントラキノン、3, 4-ジエチルアントラキノン、1, 2, 3-トリメチルアントラキノン、1, 2, 4-トリメチルアントラキノン、2, 3, 6, 7-テトラメチルアントラキノン、1-フルオロアントラキノン、2-フルオロアントラキノン、1-シアノアントラキノン、2-シ

アノアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、1-ベンジルアントラキノン、2-ベンジルアントラキノン、1-(1-ナフチル)アントラキノン、1-メチルカルボニルアントラキノン、2-メチルカルボニルアントラキノン、1-エチルカルボニルアントラキノン、2-エチルカルボニルアントラキノン、1-フェニルカルボニルアントラキノン、2-フェニルカルボニルアントラキノン、1-メチルチオアントラキノン、2-メチルチオアントラキノン、1-エチルチオアントラキノン、2-エチルチオアントラキノン、1-フェニルチオアントラキノン、2-フェニルチオアントラキノン等が挙げられる。

【0019】先ずアントラキノン類、例えば式(2)で表されるアントラキノン類をヒドラジン類を用いて還元し、ロイコ体にする場合、このときアントラキノン類をアルカリ水溶液中に攪拌しながら加える。用いられるアルカリ水溶液としては、アルカリ金属塩水溶液が好ましく、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等の水酸化アルカリ金属水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素カリウム水溶液等のアルカリ金属炭酸塩水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液等のアルカリ金属炭酸水素塩水溶液等の無機アルカリ金属塩水溶液を挙げることができる。さらにアルカリ水溶液の濃度は、水に対してアルカリ金属塩を10~50w%にするのが好ましく、最も好ましいのは25~35w%である。さらにアントラキノン誘導体の仕込量は、アルカリ水溶液100部に対して3~20部にするのが好ましく、より好ましくは10~15部である。

【0020】なお、アルカリ水溶液にアントラキノン類をなじませ、還元反応をより促進させる目的で、アントラキノン誘導体をアルカリ水溶液に加える前にアルコール類をあらかじめ加えることもできる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。アルコール類を加える割合は、アルカリ水溶液100部に対して5~40部加えるのが好ましく、より好ましくは15~25部加えるのがよい。

【0021】アントラキノン類を加えた後、ヒドラジン類を加えてアントラキノン類を還元する。このとき用いられるヒドラジン類としては、100%ヒドラジン無水物を単独で使用することもできるが、安全性や取扱い易さを考慮して、通常は水加ヒドラジン、ヒドラジン塩化合物またはアルキルヒドラジン化合物を使用した方がよい。水加ヒドラジンの場合、そのヒドラジンの濃度は50%~90%がよく、より好ましくは60~85%の濃度であるものを使用するのがよい。ヒドラジン塩化合物としては、例えばモノ塩酸ヒドラジン、ジ塩酸ヒドラジン、モノ臭化水素酸ヒドラジン、ジ臭化水素酸ヒドラジ

ン、硫酸ヒドラジン、硫酸ジヒドラジン、リン酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等を挙げることができる。またアルキルヒドラジン化合物としては、例えばベンジルヒドラジン、イソプロピルヒドラジン硫酸塩、tert-ブチルヒドラジン塩酸塩、ヒドラジノ酢酸メチル塩酸塩等を挙げることができる。ヒドラジン類の使用割合は、水加ヒドラジンの場合、アントラキノン類1モルに対して、ヒドラジン無水物成分で0.5~10.0倍モル加えるのが好ましく、より好ましくは0.8~1.8倍モル加えるのがよい。ヒドラジン塩化合物の場合、アントラキノン類1モルに対して0.8~10.0倍モル加えるのが好ましく、より好ましくは1.0~2.0倍モルである。またアルキルヒドラジン化合物の場合、アントラキノン類1モルに対して1.8~15.0倍モル加えるのが好ましく、より好ましくは2.0~5.0倍モルである。

【0022】ヒドラジン類を加えてアントラキノン類を還元してロイコ体を得る場合、反応を促進させるために、反応液中に窒素ガス等を吹き込み、溶存酸素をあらかじめ追い出しておくことよい。また、反応は好ましくは20~150℃、より好ましくは40~90℃で行うのがよい。反応時間は、通常、30分~10時間で行うのが好ましい。

【0023】アントラキノン類をヒドラジン類を用いて還元し、ロイコ体にした後、次いでアルキル化剤を徐々に加えて反応させる。ここで反応に用いられるアルキル化剤としては、例えば、前記〔12〕項式(3)で表されるp-トルエンスルホン酸エステル類、式(4)で表されるアルキルスルホン酸エステル類、式(5)で表される硫酸エステル類、もしくはハロゲン化アルキル類等を挙げることができるが、反応収率等の点から、p-トルエンスルホン酸エステル類、アルキルスルホン酸エステル類、硫酸エステル類を使用することが好ましい。また反応に用いられるアルキル化剤として、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ジメチル硫酸およびジエチル硫酸のような市販されている化合物をそのまま使用してもよいが、所望のアルキル化剤を合成して使用することもできる。また所望のアルキル化剤がワックス状等の固体の場合は、反応系に関与しない溶剤で希釈して使用することができる。反応系に関与しない溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素化合物、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類等が挙げられる。さらに所望のエステル化合物を溶剤に希釈して使用する場合、その希釈の割合は通常は1~99w%であり、好ましくは20~80w%である。

【0024】アルキル化剤の仕込み量は、アントラキノ

ン類1.0モルに対して1.0~10.0モルにするのが好ましく、より好ましくは4.0~7.0モルにするのがよい。なおエステル化合物仕込み時の温度は30℃~100℃であることがよく、好ましくは50℃~70℃にするのがよい。またアルキル化剤仕込み後の反応温度は50℃~100℃にするのが好ましく、反応時間は0.5~10.0時間行うのがよく、好ましくは1.0~4.0時間行うのがよい。

【0025】反応終了後、得られた反応物を水に攪拌しながら加える。このときの水の量は、得られる9,10-ジエーテル化アントラセン誘導体の理論量に対して5~100倍重量部であり、好ましくは10~30重量部である。1時間攪拌した後、結晶をろ別し、得られた9,10-ジエーテル化アントラセン誘導体の理論量に対して通常5~10倍重量部の10w%ハイドロサルファイト水溶液、次いで通常20~50倍重量部の水で洗浄し、さらに通常2~5倍重量部のメタノールで結晶を洗浄した後、乾燥して目的とする9,10-ジエーテル化アントラセン誘導体を得る。

【0026】得られた9,10-ジエーテル化アントラセン誘導体はそのまま乾燥してもよいが、有機溶剤を使用して再結晶してもよい。再結晶に使用できる有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族化合物を挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】なおp-トルエンスルホン酸エステルまたはアルキルスルホン酸エステル化合物を合成して得る場合、アルコール類にp-トルエンスルホン酸ハライドまたはアルキルスルホンスルホン酸ハライドの何れかを混合し、アルカリ化合物を加えることによって所望とするエステル化合物を得ることができる。ハライドとしては、クロライド類またはブロマイド類が好ましい。アルコール類に対する上記ハライド類の仕込量は、1価アルコールの場合はアルコール類1.0モルに対して0.9~2.0モル仕込むのが好ましく、より好ましくは1.0~1.3モルであり、さらに2価のアルコールの場合はアルコール類1.0モルに対してハライド類を0.1~1.0モル仕込むのが好ましく、より好ましくは0.2~0.5モル仕込むのがよい。なおハライド類に対してアルコール類が反応しにくい場合は、あらかじめ水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等でアルコラートとしてからハライド類と反応させるとよい。反応は-50~30℃で行うのが好ましい。反応時間は3~30時間であり、より好ましい反応時間は7~15時間である。

【0028】アルコール類にハライド類を仕込んだ後、アルカリ化合物を徐々に加えてエステル化反応を行う。

このとき用いるアルカリ化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属化合物、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ジブチルアミン、*n*-トリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、2-エチルブチルアミン、*n*-ヘプチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジオクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、アニリン、モノメチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、*o*-トルイジン、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、キノリン、モルホリン、エチルモルホリン等の有機アミン類を挙げることができる。

【0029】これらアルカリ化合物の仕込み量は、アルコール類1.0モルに対して1.0~10.0モルであることが好ましく、より好ましくは2.0~4.0モルである。これらアルカリ化合物は、そのまま用いても水溶液として用いてもよく、水溶液として用いる場合は、水に対してアルカリ化合物を10~50w%にするのが好ましく、最も好ましいのは20~30w%である。なおアルカリ化合物を加える場合、水溶液にしないでそのまま用いる場合は少量ずつ仕込むのがよく、水溶液として用いる場合は徐々に滴下するのが好ましい。アルカリ化合物の仕込み中は液温を0~50℃に保持するのが好ましく、より好ましくは10~20℃に保持するのがよい。

【0030】反応終了後はアルカリ化合物を酸で中和し、水洗した後、分液もしくは溶剤抽出等の手法を用いて所望の

-トルエンスルホン酸エステル化合物またはアルキルスルホン酸エステル化合物を得る。溶剤抽出で

-トルエンスルホン酸エステル化合物またはアルキルスルホン酸エステル化合物を取り出す場合、用いることのできる有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第二ブチル、メチルイソブチルケトン等を挙げることができ、これら有機溶剤を用いて抽出した後、溶剤を除去し、乾燥することにより所望の

-トルエンスルホン酸エステル化合物またはアルキルスルホン酸エステル化合物を得ることができる。

【0031】ここで用いられるエステル化反応のアルコール類としては、例えば*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、*n*-ヘプチル

アルコール、イソヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、*n*-ノニルアルコール、イソノニルアルコール、*n*-デシルアルコール、イソデシルアルコール、*n*-ドデシルアルコール、イソドデシルアルコール、*n*-ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、2-フルオロエタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキシルメタノール、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノール、4-メチル-3-ペンテニルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソペンチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、メトキシメトキシエタノール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、1-ブトキシエトキシプロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等の1価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール等の2価アルコールを挙げることができる。

【0032】式(3)で表される

-トルエンスルホン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、

-トルエンスルホン酸メチル、

-トルエンスルホン酸エチル、

-トルエンスルホン酸-*n*-プロピル、

-トルエンスルホン酸イソプロピル、

-トルエンスルホン酸-*n*-ブチル、

-トルエンスルホン酸イソブチル、

-トルエンスルホン酸-*n*-ペンチル、

-トルエンスルホン酸イソペンチル、

-トルエンスルホン酸-*n*-ヘキシル、

-トルエンスルホン酸イソヘキシル、

-トルエンスルホン酸-*n*-ヘプチル、

-トルエンスルホン酸イソヘプチル、

-トルエンスルホン酸-*n*-オクチル、

-トルエンスルホン酸イソオクチル、

-トルエンスルホン酸-*n*-ノニル、

-トルエンスルホン酸イソノニル、

-トルエンスルホン酸-*n*-デシル、

-トルエンスルホン酸イソデシル、

-トルエンスルホン酸-*n*-ドデシル、

-トルエンスルホン酸イソド

デシル、p-トルエンスルホン酸-n-ステアリル、p-トルエンスルホン酸イソステアリル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロエチル)、p-トルエンスルホン酸ベンジル、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシル、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルエチル、p-トルエンスルホン酸-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)、p-トルエンスルホン酸-(4-メチル-3-ペンテニル)、p-トルエンスルホン酸-(2-ヒドロキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-メトキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-エトキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-n-プロポキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-イソプロポキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-n-ブトキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-イソブトキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-イソペンチキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-フェノキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-ベンゾキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-n-ヘキソキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-メトキシメトキシエチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-(2-エトキシエトキシ)エチル)、p-トルエンスルホン酸-(2-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル)、p-トルエンスルホン酸-(3-フルオロプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-ヒドロキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-メトキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-エトキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-n-プロポキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-イソプロポキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-n-ブトキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-イソブトキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-イソペンチキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-フェノキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-ベンゾキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-n-ヘキソキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-メトキシメトキシプロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-(2-メトキシエトキシ)プロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-(2-エトキシエトキシ)プロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-(2-n-ブトキシエトキシ)プロピル)、p-トルエンスルホン酸-(3-(3-ヒドロキシプロポキシ)プロピル)、p-トルエンスルホン酸-(4-フルオロブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-ヒドロキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-メトキシブチル)、p-トル

ルエンスルホン酸-(4-エトキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-n-プロポキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-イソプロポキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-n-ブトキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-イソブトキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-イソペンチキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-フェノキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-ベンゾキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-n-ヘキソキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-メトキシメトキシブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)ブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-(2-メトキシエトキシ)ブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-(2-エトキシエトキシ)ブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-(2-n-ブトキシエトキシ)ブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-(3-n-ブトキシプロポキシ)ブチル)、p-トルエンスルホン酸-(4-(4-n-ブトキシブトキシ)ブチル)等を挙げることができる。

【0033】式(4)で表されるアルキルスルホン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸-n-プロピル、メタンスルホン酸イソプロピル、メタンスルホン酸-n-ブチル、メタンスルホン酸イソブチル、メタンスルホン酸-n-ペンチル、メタンスルホン酸イソペンチル、メタンスルホン酸-n-ヘキシル、メタンスルホン酸イソヘキシル、メタンスルホン酸-n-ヘプチル、メタンスルホン酸イソヘプチル、メタンスルホン酸-n-オクチル、メタンスルホン酸イソオクチル、メタンスルホン酸-n-ノニル、メタンスルホン酸イソノニル、メタンスルホン酸-n-デシル、メタンスルホン酸イソデシル、メタンスルホン酸-n-ドデシル、メタンスルホン酸イソドデシル、メタンスルホン酸-n-ステアリル、メタンスルホン酸イソステアリル、メタンスルホン酸-(2-フルオロエチル)、メタンスルホン酸ベンジル、メタンスルホン酸シクロヘキシル、メタンスルホン酸シクロヘキシルメチル、メタンスルホン酸シクロヘキシルエチル、メタンスルホン酸-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)、メタンスルホン酸-(4-メチル-3-ペンテニル)、メタンスルホン酸-(2-ヒドロキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-メトキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-エトキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-n-プロポキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-イソプロポキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-n-ブトキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-イソブトキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-イソペンチキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-フェノキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-ベンゾキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-n-ヘキソキシエチル)、メタンス

ルホン酸-(2-メトキシメトキシエチル)、メタンスルホン酸-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)、メタンスルホン酸-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、メタンスルホン酸-(2-(2-エトキシエトキシ)エチル)、メタンスルホン酸-(2-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル)、メタンスルホン酸-(3-フルオロプロピル)、メタンスルホン酸-(3-ヒドロキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-メトキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-エトキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-n-プロポキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-イソプロポキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-n-ブトキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-イソブトキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-イソペンチキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-フェノキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-ベンゾキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-n-ヘキソキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-メトキシメトキシプロピル)、メタンスルホン酸-(3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロピル)、メタンスルホン酸-(3-(2-メトキシエトキシ)プロピル)、メタンスルホン酸-(3-(2-エトキシエトキシ)プロピル)、メタンスルホン酸-(3-(2-n-ブトキシエトキシ)プロピル)、メタンスルホン酸-(3-(3-ヒドロキシプロポキシ)プロピル)、メタンスルホン酸-(4-フルオロブチル)、メタンスルホン酸-(4-ヒドロキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-メトキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-エトキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-n-プロポキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-イソプロポキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-n-ブトキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-イソブトキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-イソペンチキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-フェノキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-ベンゾキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-n-ヘキソキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-メトキシメトキシブチル)、メタンスルホン酸-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)ブチル)、メタンスルホン酸-(4-(2-メトキシエトキシ)ブチル)、メタンスルホン酸-(4-(2-エトキシエトキシ)ブチル)、メタンスルホン酸-(4-(2-n-ブトキシエトキシ)ブチル)、メタンスルホン酸-(4-(3-n-ブトキシプロポキシ)ブチル)、メタンスルホン酸-(4-(4-n-ブトキシブトキシ)ブチル)等のメタンスルホン酸エステル化合物、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸-n-プロピル、エタンスルホン酸イソプロピル、エタンスルホン酸-n-ブチル、エタンスルホン酸イソブチル、エタンスルホン酸-n-ペンチル、エタンスルホン酸イソペンチル、エタンスルホン酸-n-ヘキシル、エタンスルホン酸イソヘ

キシル、エタンスルホン酸-n-ヘプチル、エタンスルホン酸イソヘプチル、エタンスルホン酸-n-オクチル、エタンスルホン酸イソオクチル、エタンスルホン酸-n-ノニル、エタンスルホン酸イソノニル、エタンスルホン酸-n-デシル、エタンスルホン酸イソデシル、エタンスルホン酸-n-ドデシル、エタンスルホン酸イソドデシル、エタンスルホン酸-n-ステアリル、エタンスルホン酸イソステアリル、エタンスルホン酸-(2-フルオロエチル)、エタンスルホン酸ベンジル、エタンスルホン酸シクロヘキシル、エタンスルホン酸シクロヘキシルメチル、エタンスルホン酸シクロヘキシルエチル、エタンスルホン酸-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)、エタンスルホン酸-(4-メチル-3-ペンテニル)、エタンスルホン酸-(2-ヒドロキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-メトキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-エトキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-n-プロポキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-イソプロポキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-n-ブトキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-イソブトキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-イソペンチキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-フェノキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-ベンゾキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-n-ヘキソキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-メトキシメトキシエチル)、エタンスルホン酸-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)、エタンスルホン酸-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、エタンスルホン酸-(2-(2-エトキシエトキシ)エチル)、エタンスルホン酸-(2-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル)、エタンスルホン酸-(3-フルオロプロピル)、エタンスルホン酸-(3-ヒドロキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-メトキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-エトキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-n-プロポキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-イソプロポキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-n-ブトキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-イソブトキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-イソペンチキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-フェノキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-ベンゾキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-n-ヘキソキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-メトキシメトキシプロピル)、エタンスルホン酸-(3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロピル)、エタンスルホン酸-(3-(2-メトキシエトキシ)プロピル)、エタンスルホン酸-(3-(2-エトキシエトキシ)プロピル)、エタンスルホン酸-(3-(2-n-ブトキシエトキシ)プロピル)、エタンスルホン酸-(3-(3-ヒドロキシプロポキシ)プロピル)、エタンスルホン酸-(4-フルオロブチル)、エタンスルホン酸-(4-ヒドロキシブチル)、エタンスルホン酸-(4-メト

10

20

30

40

50

(4-n-ヘキソキシブチル)、トリフルオロメタンスルホン酸-(4-メトキシメトキシブチル)、トリフルオロメタンスルホン酸-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)ブチル)、トリフルオロメタンスルホン酸-(4-(2-メトキシエトキシ)ブチル)、トリフルオロメタンスルホン酸-(4-(2-エトキシエトキシ)ブチル)、トリフルオロメタンスルホン酸-(4-(2-n-ブトキシエトキシ)ブチル)、トリフルオロメタンスルホン酸-(4-(3-n-ブトキシプロポキシ)ブチル)、トリフルオロメタンスルホン酸-(4-(4-n-ブトキシブトキシ)ブチル)等のトリフルオロメタンスルホン酸エステル化合物を挙げることができる。

【0034】また、硫酸エステル化合物を合成して得る場合、末端にヨウ素原子を有するヨウ素化合物に硫酸銀を作用させる方法、塩化スルホンにナトリウムアルコキシドを作用させる方法、クロルスルホン酸エステルにナトリウムアルコキシドを作用させる方法、硫酸とアルコールの混合物を加熱する方法、アルキル硫酸を加熱する方法、亜硫酸エステルと塩化スルホンに反応させる方法等が挙げられる。

【0035】式(5)で表される硫酸エステル化合物の具体例としては、例えば硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル、硫酸ジイソプロピル、硫酸ジ-n-ブチル、硫酸ジイソブチル、硫酸ジ-n-ペンチル、硫酸ジイソペンチル、硫酸ジ-n-ヘキシル、硫酸ジイソヘキシル、硫酸ジ-n-ヘプチル、硫酸ジイソヘプチル、硫酸ジ-n-オクチル、硫酸ジイソオクチル、硫酸ジ-n-ノニル、硫酸ジイソノニル、硫酸ジ-n-デシル、硫酸ジイソデシル、硫酸ジ-n-ドデシル、硫酸ジイソドデシル、硫酸ジ-n-ステアリル、硫酸ジイソステアリル、硫酸ジ-(2-フルオロエチル)、硫酸ジベンジル、硫酸ジシクロヘキシル、硫酸ジシクロヘキシルメチル、硫酸ジシクロヘキシルエチル、硫酸ジ-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)、硫酸ジ-(4-メチル-3-ペンテニル)、硫酸ジ-(2-ヒドロキシエチル)、硫酸ジ-(2-メトキシエチル)、硫酸ジ-(2-エトキシエチル)、硫酸ジ-(2-n-プロポキシエチル)、硫酸ジ-(2-イソプロポキシエチル)、硫酸ジ-(2-n-ブトキシエチル)、硫酸ジ-(2-イソブトキシエチル)、硫酸ジ-(2-イソペントキシエチル)、硫酸ジ-(2-フェノキシエチル)、硫酸ジ-(2-ベンゾキシエチル)、硫酸ジ-(2-n-ヘキソキシエチル)、硫酸ジ-(2-メトキシメトキシエチル)、硫酸ジ-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)、硫酸ジ-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、硫酸ジ-(2-(2-エトキシエトキシ)エチル)、硫酸ジ-(2-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル)、硫酸ジ-(3-フルオロプロピル)、硫酸ジ-(3-ヒドロキシプロピル)、硫酸ジ-(3-メトキシプロピル)、硫酸ジ-(3-エトキシプロピル)、硫酸ジ-(3-n-プロポキシプロピル)、硫酸ジ-(3-イソプロポキシプロピル)、硫酸ジ-(3-n-ブトキシプロピル)、硫酸ジ-(3-イソブトキシプロピル)、硫酸ジ-(3-イソペントキシプロピル)、硫酸ジ-(3-フェノキシプロピル)、硫酸ジ-(3-ベンゾキシプロピル)、硫酸ジ-(3-n-ヘキソキシプロピル)、硫酸ジ-(3-メトキシメトキシプロピル)、硫酸ジ-(3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロピル)、硫酸ジ-(3-(2-メトキシエトキシ)プロピル)、硫酸ジ-(3-(2-エトキシエトキシ)プロピル)、硫酸ジ-(3-(2-n-ブトキシエトキシ)プロピル)、硫酸ジ-(3-(3-ヒドロキシプロポキシ)プロピル)、硫酸ジ-(4-フルオロブチル)、硫酸ジ-(4-ヒドロキシブチル)、硫酸ジ-(4-メトキシブチル)、硫酸ジ-(4-エトキシブチル)、硫酸ジ-(4-n-プロポキシブチル)、硫酸ジ-(4-イソプロポキシブチル)、硫酸ジ-(4-n-ブトキシブチル)、硫酸ジ-(4-イソブトキシブチル)、硫酸ジ-(4-イソペントキシブチル)、硫酸ジ-(4-フェノキシブチル)、硫酸ジ-(4-ベンゾキシブチル)、硫酸ジ-(4-n-ヘキソキシブチル)、硫酸ジ-(4-メトキシメトキシブチル)、硫酸ジ-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)ブチル)、硫酸ジ-(4-(2-メトキシエトキシ)ブチル)、硫酸ジ-(4-(2-エトキシエトキシ)ブチル)、硫酸ジ-(4-(2-n-ブトキシエトキシ)ブチル)、硫酸ジ-(4-(3-n-ブトキシプロポキシ)ブチル)、硫酸ジ-(4-(4-n-ブトキシブトキシ)ブチル)等を挙げることができる。

【0036】次に、本発明の光重合性樹脂組成物について説明する。本発明の光重合性樹脂組成物は必須構成成分として、カチオン重合性化合物とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤と光増感剤として本発明の9, 10-ジエーテル化アントラセン化合物1種または2種以上を含有するものであり、あらゆる用途に使用することができる。具体的には、例えば印刷インキ、塗料、各種コーティング剤、半導体封止剤、ソルダーレジストインキ、カラーフィルター製造用のカラーレジスト、液晶シール剤、液晶セルのスペーサー用樹脂、DVD用接着剤、光造形用樹脂、各種注型物用樹脂等々に使用できる。

【0037】本発明の光重合性樹脂組成物に使用されるカチオン重合性化合物とは、エネルギー線照射により活性化したエネルギー感受性カチオン重合開始剤により高分子化または架橋反応を起こす化合物をいう。例えば、エポキシ化合物、オキセタン等の環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル化合物等であり、これらの1種または2種以上を使用することができる。特に、入手が容易で取り扱い易いエポ

キシ化合物が適している。

【0038】エポキシ化合物としては、通常エポキシ樹脂組成物として用いられている物であればいかなる物でも良く、具体的には、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネートやヒダントインエポキシのような含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテルやペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0039】本発明の光重合性樹脂組成物に使用される光カチオン重合開始剤としては、特公昭53-32831号、特公昭52-14277号、特公昭52-14278号、特公昭52-14279号、特公昭52-25686号、特公昭61-34752号、特開昭54-53181号、特開昭54-95686号、特公昭61-36530号、特公昭59-19581号、特公昭63-65688号、特開昭55-164204号、特公昭60-30690号、特公昭63-36332号、特公平1-39423号、特公平2-10171号、特公平5-15721号、特公平4-62310号、特公昭62-57653号、特公平3-12081号、特公平3-12082号、特公平3-16361号、特公昭63-12092号、特公昭63-12093号、特公昭63-12095号、特公昭63-12094号、特公平2-37924号、特公平2-35764号、特公平4-13374号、特公平4-75908号、特公平4-73428号、特開平2-150848号、特開平2-296514号、特開平7-61964、特開平8-165290号、特開平6-184170号、特開平6-157624号、特開平5-222112号、米国特許第4,069,055号、米国特許第4,069,056号、米国特許第3,703,296号、米国特許第4,231,951号、米国特許第4,256,828号等に記載されているスルホニウム塩、ジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、ピリジニウム塩、鉄・アレン錯体などを例示することができ、特に、ジフェニルアルキルスルホニウム塩、ジナフチルアルキルスルホニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩、フェニルナフチルヨードニウム塩、ジナフチルヨードニウム塩化合物またはそれらの誘導体が好ましい。

【0040】また、これら塩化合物の対アニオンは非求核性の対アニオンであり、例えばB(C₆F₅)₄、SbF₆、AsF₆、PF₆、BF₄などを例示することが出来る。光カチオン重合開始剤の具体例としては、次

に掲げる化合物を挙げることが出来る。スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウム-ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル)スルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル)スルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4-ジ(p-トルイル)スルホニオ-4'-tert-ブチルフェニルカルボニル-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロホスフェート、4-ジ(p-トルイル)スルホニオ-4'-tert-ブチルフェニルカルボニル-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロアンチモネート、7-ジ(p-トルイル)スルホニオ-2-イソプロピル-チオキサントン-ヘキサフルオロホスフェート、7-ジ(p-トルイル)スルホニオ-2-イソプロピル-チオキサントン-ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロアンチモネート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ほう酸ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム等が挙げられる。ホスホニウム塩としては、例えばテトラフェニルホスホニウム-ヘキサフルオロホスフェート、テトラフェニルホスホニウム-テトラフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0041】本発明の光重合性樹脂組成物において、カチオン重合性化合物、光カチオン重合開始剤および増感剤として有用な本発明の新規な9,10-ジエーテル化アントラセン化合物の配合割合は任意に設定することが出来るが、好ましくは光重合性化合物100重量部に対して光カチオン重合開始剤0.01~50重量部、新規なアントラセン化合物0.01~50重量部、更に好ましくは光重合性化合物100重量部に対して光カチオン重合開始剤0.1~30重量部、新規なアントラセン化合物0.1~30重量部である。

【0042】本発明の光重合性樹脂組成物は、場合によりラジカル重合系の樹脂および開始剤を配合することができる。ここでいうラジカル重合可能な樹脂とは、分子中にラジカル重合が可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する化合物のことであり、具体的な化合物としては、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ

(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ) アクリレート、オリゴエステル(メタ) アクリレート等の(メタ) アクリル酸エステルモノマー、エポキシ(メタ) アクリレート、ウレタン(メタ) アクリレート、ポリエステル(メタ) アクリレート、ポリエーテル(メタ) アクリレート等の(メタ) アクリル酸エステルオリゴマー、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物、スチレン等のビニル化合物を挙げることができる。またこれらラジカル重合性化合物を使用する場合には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾイルメチルエーテル等のラジカル重合開始剤を使用するのが好ましい。

【0043】また、本発明の光重合性樹脂組成物は、例えば電気特性を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリマーその他の可とう性プレポリマーを混合することができる。さらに本発明の光重合性組成物は、用途によっては硬化性に影響を及ぼさない不活性な酸化チタン等の無機顔料、有機顔料、染料、充填材、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調製剤、光安定剤等を添加して用いることもできる。

【0044】本発明の光重合性樹脂組成物は、光により容易に硬化することができる。光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯等が*

*用いられる。また、半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー等のレーザー光を用いることができる。また、本発明の光重合性樹脂組成物は、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に硬化することができる。単独もしくは任意に混合して使用することができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は以下のもののみに限定されるものではない。

【0046】実施例1

500mLの四口フラスコに30w%水酸化ナトリウム水溶液215.0gを加え、この溶液にエタノール40mLおよび2-エチルアントラキノン23.6gを加え、窒素気流中で攪拌して分散させた。さらにこの溶液に80%水加ヒドラジン10.5gを加え、昇温して75℃で2時間反応した。黄色い粉末が分散していた溶液は、暗赤色な透明な溶液に変化した。次にこの溶液にp-トルエンスルホン酸メチル130.2gを滴下し、滴下した後、75℃で2時間攪拌して反応させた。冷却後、反応液を10w%ハイドロサルファイト溶液300mLに攪拌しながら注ぎ、ろ過することにより未反応のロイコ体を除去した。得られたケーキを攪拌しながら水300mLに加え、ろ過した後、さらにケーキを水300mLで洗浄し、乾燥して目的とする2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン18.2g(収率68.4%)を得た。得られた2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンは蛍光を有する黄色の粉末であり、純度は98.1%(高速液体クロマトグラフ:面百%)であり、融点は118℃であった。得られた化合物の分析データを以下に示す。

【0047】

(イ) Mass * 1

: m/e = 266

(ロ) NMR * 2

: (a) 4.13 ppm

6H

(b) 2.86 ~ 2.93 ppm

2

H

(c) 1.37 ~ 1.42 ppm

3

H

(ハ) UV-Vis * 3 (λ_{\max} * 4) : 425 nm

(ϵ * 5) : 表1

(二) 元素分析

: 表2

* 1 : Mass は質量スペクトルの略記。以下の実施例でも同様である。

* 2 : NMR はプロトン核磁気共鳴スペクトルの略記。CDCl₃ 溶媒テトラメチルシラン標準。

* 3 : UV-Vis は紫外可視吸収スペクトルの略記。

* 4 : λ は波長、 λ_{\max} は最大吸収波長の略記。

* 5 : ϵ はモル吸光係数の略記。

【0048】

表1

ピーク波長 (nm)	ϵ
221	14260
252	66790
258	67410
342	2660
360	5230
379	7180
400	6010

【0049】表2

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	81.21	81.16
H	6.81	6.83

【0050】実施例2

500mLの四口フラスコに30w%水酸化ナトリウム水溶液215.0gを加え、この溶液にエタノール50mLおよび2-エチルアントラキノン37.8gを加え、窒素気流中で攪拌して分散させた。さらにこの溶液に80%水加ヒドラジン22.0gを加え、昇温して75℃で2時間反応した。黄色い粉末が分散していた溶液は、暗赤色な透明な溶液に変化した。次にこの溶液にp-トルエンスルホン酸メトキシエチル147.3gを滴*

*下し、その後、75℃で2時間攪拌して反応させた。冷却後、反応液を5w%ヒドロサルファイト溶液300mLに攪拌しながら注ぎ、ろ過することにより未反応のロイコ体を除去した。得られたケーキを攪拌しながら水300mLに加え、ろ過した後、さらにケーキを水300mLで洗浄し、乾燥して目的とする2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセン36.5g(収率64.4%)を得た。得られた2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセンは蛍光を有する黄色の粉末であり、純度は99.1%(高速液体クロマトグラフ:面百%)であり、融点は53℃であった。得られた化合物の分析データを以下に示す。

【0051】

(イ) Mass	m/e = 354	
(ロ) NMR	(a) 8.12~8.35 ppm	4
H	(b) 7.32~7.47 ppm	3
H	(c) 4.29~4.33 ppm	4
H	(d) 3.84~3.88 ppm	4
H	(e) 3.55 ppm	6
H	(f) 2.82~2.90 ppm	2
H	(g) 1.34~1.37 ppm	3
(ハ) UV-Vis	(λ_{max}) : 420 nm	
	(ϵ) : 表3	
(ニ) 元素分析	: 表4	

【0052】

表3

ピーク波長 (nm)	ϵ
221	16200
252	74500
259	80600
360	6140

380

8120

401

7220

【0053】

表4

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	74.50	74.54
H	7.43	7.41

【0054】尚、ここで使用したp-トルエンスルホン酸メトキシエチルは次の方法で合成した。即ち、1Lの4口フラスコに2-メトキシエタノール114.2gを入れ、攪拌しながらp-トルエンスルホン酸クロライド316.4gを加えた。更にこの溶液に30wt%水酸化ナトリウム水溶液400.0gを0~20℃で2時間かけて滴下し、更にそのまま0~20℃で4時間攪拌して反応させた。さらにこの反応液に水120gを加え、塩酸で中和し、水層を除去した。残った有機層を水100gで2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して濾過し、p-トルエンスルホン酸メトキシエチル253.5g (収率73.4%)を得た。得られたp-トルエンスルホン酸メトキシエチルは、比重1.205 (20℃)の淡黄色透明な液体であり、純度は98.6% (高速液体クロマトグラフ: 面百%)であった。

【0055】実施例3

実施例1および実施例2と同様な方法で、p-トルエンスルホン酸メトキシエチルあるいはp-トルエンスルホン酸メチルの代わりにp-トルエンスルホン酸イソブチル159.6gを用い、2-エチル-9,10-ジイソブトキシアントラセン21.1g (収率60.3%)を得た。得られた2-エチル-9,10-ジイソブトキシアントラセンは蛍光を有する黄色の粉末であり、純度は98.3% (高速液体クロマトグラフ: 面百%)であり、融点は96℃であった。またこのもののλ_{max}は420nmであった。このものの元素分析の結果は表5のとおりである。

【0056】表5

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	82.26	82.23
H	8.68	8.64

【0057】なお、ここで使用したp-トルエンスルホン酸イソブチルは次の方法で合成した。即ち、2Lの四口フラスコにイソブチルアルコール100.0gを入れ、攪拌しながらp-トルエンスルホン酸クロライド190.5gを加えた。さらにこの溶液に30wt%水酸化ナトリウム水溶液540.0gを0~10℃で10時間かけて滴下し、さらにそのまま0~10℃で24時間攪拌して反応させた。さらにこの反応液に水300gを加え、適当な酸で中和し、水層を除去した。残った有機層を水100gで2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾

燥してろ過し、p-トルエンスルホン酸イソブチル243.5g (収率79.1%)を得た。得られたp-トルエンスルホン酸イソブチルは比重1.155 (20℃)の淡黄色透明な液体であり、純度は98.1% (高速液体クロマトグラフ: 面百%)であった。元素分析の結果は表6のとおりである。

【0058】表6

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	57.94	57.86
H	7.02	7.08
S	14.07	14.04

【0059】p-トルエンスルホン酸エステル化合物を用いたその他のアントラセン誘導体の合成例

以下、実施例2および実施例3に準じた方法でp-トルエンスルホン酸エステル化合物を合成し、さらに実施例1~3に準じた方法でp-トルエンスルホン酸エステル化合物とアントラキノン誘導体をヒドラジンもしくはその誘導体を用いて還元した化合物を反応させて、下記のアントラセン誘導体を合成できる。

【0060】・2-エチル-9,10-ジ (4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ) アントラセン

・2-エチル-9,10-ジ (4-メチル-3-ペンテニルオキシ) アントラセン

・2-エチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン

・2-フェニルチオ-9,10-ジメトキシアントラセン

・1-クロル-9,10-ジメトキシアントラセン

・2-ドデシル-9,10-ジメトキシアントラセン

・2-ステアシル-9,10-ジメトキシアントラセン

・2,4-ジメチル-9,10-ジ (2-ヒドロキシエチルオキシ) アントラセン

・2-エチル-9,10-ジ (2-n-ブチルオキシエチルオキシ) アントラセン

・2-エチル-9,10-ジ (3-アセトキシプロピルオキシ) アントラセン

【0061】実施例4

500mLの四口フラスコに30wt%水酸化ナトリウム水溶液215.0gを加え、この溶液にエタノール40mLおよび2-エチルアントラキノン23.6gを加え、窒素気流中で攪拌して分散させた。さらにこの溶液に80%水加ヒドラジン10.5gを加え、昇温して70℃で2時間反応した。黄色い粉末が分散していた溶液は、暗赤色な透明な溶液に変化した。次にこの溶液にメタンスルホン酸メチル77.0gを滴下し、滴下した後、70℃で2時間攪拌して反応させた。冷却後、反応

液を10w%ハイドロサルファイト溶液300mLに攪拌しながら注ぎ、ろ過することにより未反応のロイコ体を除去した。得られたケーキを攪拌しながら水300mLに加え、ろ過した後、さらにケーキを水300mLで洗浄し、乾燥して目的とする2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン18.0g(収率67.7%)を得た。

(イ) Mass

: m/e = 266

(ロ) NMR

: (a) 4.13 ppm 6H

(b) 2.86~2.93 ppm 2H

(c) 1.37~1.42 ppm 3H

(ハ) UV-Vis (λ_{\max})

: 425 nm

(ϵ)

: 表7

(ニ) 元素分析

: 表8

【0063】表7

ピーク波長 (nm)	ϵ
223	14360
250	66800
259	67470
342	2530
361	5240
379	7180
403	6000

【0064】

表8

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	81.13	81.16
H	6.82	6.83

【0065】実施例5

実施例4と同様な方法で、メタンスルホン酸メチル77.0gの代わりにメタンスルホン酸-n-ブチル106.5gを用い、2-エチル-9, 10-ジ-n-ブトキシアントラセン22.8g(収率65.1%)を得た。得られた2-エチル-9, 10-ジ-n-ブトキシアントラセンは蛍光を有する黄色の粉末であり、純度は98.3%(高速液体クロマトグラフ)であり、融点は99℃であった。このものの λ_{\max} 420nmであった。このものの元素分析の結果は表9のとおりである。なおここで使用したメタンスルホン酸-n-ブチルは合成したものであり、n-ブチルアルコールとメタンスルホン酸クロライドをジエチルアミンの存在下で反応して得たものである。

【0066】表9

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	82.24	82.23
H	8.65	8.64

【0067】アルキルスルホン酸エステル化合物を用いたその他のアントラセン誘導体の合成例

以下、実施例5に準じた方法でアルキルスルホン酸エステル化合物を合成し、さらにアルキルスルホン酸化合物とアントラキノン誘導体をヒドラジンもしくはその誘導

*得た。得られた2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンは蛍光を有する黄色の粉末であり、純度は98.1%(高速液体クロマトグラフ:面百分)であり、融点は118℃であった。得られた化合物の分析データを以下に示す。

【0062】

体を用いて還元した化合物を反応させて、以下に示されるアントラセン誘導体を合成できる。

【0068】・2-エチル-9, 10-ジ(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)アントラセン

・2-エチル-9, 10-ジ(4-メチル-3-ペンテニルオキシ)アントラセン

20 ・2-エチル-9, 10-ジベンジルオキシアントラセン

・2-フェニルチオ-9, 10-ジメトキシアントラセン

・1-クロル-9, 10-ジメトキシアントラセン

・2-ドデシル-9, 10-ジメトキシアントラセン

・2-ステアリル-9, 10-ジメトキシアントラセン

・2, 4-ジメチル-9, 10-ジ(2-ヒドロキシエチルオキシ)アントラセン

・2-エチル-9, 10-ジ(2-n-ブチルオキシエチルオキシ)アントラセン

【0069】実施例6

500mLの四口フラスコに30w%水酸化ナトリウム水溶液215.0gを加え、この溶液にエタノール50mLおよびアントラキノン36.3gを加え、窒素気流中で攪拌して分散させた。さらにこの溶液に80%水加ヒドラジン20.6gを加え、昇温して75℃で2時間反応した。黄色い粉末が分散していた溶液は、暗赤色な透明な溶液に変化した。次にこの溶液を30℃まで冷却し、硫酸ジエチル167.4gを滴下した後、75℃で2時間攪拌して反応させた。冷却後、反応液を5w%ハイドロサルファイト溶液300mLに攪拌しながら注ぎ、ろ過することにより未反応のロイコ体を除去した。得られたケーキを攪拌しながら水300mLに加え、ろ過した後、さらにケーキを水300mLで洗浄し、乾燥して目的とする9, 10-ジエトキシアントラセン33.2g(収率71.6%)を得た。得られた9, 10-ジエトキシアントラセンは蛍光を有する黄色の粉末であり、純度は98.7%(高速液体クロマトグラフ:面百分)であり、融点は149℃であった。得られた化合物の分析データを以下に示す。

【0070】

(イ) Mass	: m/e = 266
(ロ) NMR	: (a) 8.28 ~ 8.31 ppm
4H	
	(b) 7.46 ~ 7.50 ppm
4H	
	(c) 4.21 ~ 4.29 ppm
4H	
	(d) 1.60 ~ 1.65 ppm
6H	
(ハ) UV-Vis	(λ _{max}) : 420 nm
	(ε) : 表10
(二) 元素分析	: 表11

【0071】表10

ピーク波長 (nm)	ε
218	15200
251	65000
361	6080
380	8960
402	7650

【0072】

表11

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	81.20	81.16
H	6.78	6.83

【0073】実施例7

500mLの四口フラスコに30w%水酸化ナトリウム水溶液215.0gを加え、この溶液にエタノール40mLおよび2-エチルアントラキノン23.6gを加え、窒素気流下で攪拌して分散させた。さらにこの溶液*

に80%水加ヒドラジン10.5gを加え、昇温して75℃で2時間反応した。黄色い粉末が分散していた溶液は、暗赤色な透明な溶液に変化した。次にこの溶液を30℃まで冷却し、硫酸ジメチル88.2gを滴下した後、75℃で2時間攪拌して反応させた。冷却後、反応液を5w%ヒドロサルファイト溶液300mLに攪拌しながら注ぎ、ろ過することにより未反応のロイコ体を除去した。得られたケーキを攪拌しながら水300mLに加え、ろ過した後、さらにケーキを水300mLで洗浄し、乾燥して目的とする2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン18.7g (収率70.3%)を得た。得られた2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンは蛍光を有する黄色の粉末であり、純度は98.6% (高速液体クロマトグラフ: 面百%) であり、融点は119℃であった。得られた化合物の分析データを以下に示す。

【0074】

(イ) Mass	: m/e = 266
(ロ) NMR	: (a) 4.12 ppm
6H	
	(b) 2.84 ~ 2.94 ppm
2H	
	(c) 1.37 ~ 1.43 ppm
3H	
(ハ) UV-Vis	(λ _{max}) : 425 nm
	(ε) : 表12
(二) 元素分析	: 表13

【0075】表12

ピーク波長 (nm)	ε
221	14570
252	66660
258	68270
342	2670
360	5450
379	7230
400	6020

【0076】

表13

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	81.23	81.16
H	6.83	6.83

【0077】実施例8

実施例7と同様な方法で、硫酸ジメチル88.2gの代わりに硫酸ジ-n-ブチル147.1gを用い、2-エチル-9,10-ジ-n-ブトキシアントラセン22.8g (収率65.1%)を得た。得られた2-エチル-9,10-ジ-n-ブトキシアントラセンは蛍光を有す

る黄色の粉末であり、純度は98.0% (高速液体クロマトグラフ: 面百分) であり、融点は98℃であった。またこのもののλ_{max} は420nmであった。このものの元素分析の結果は表14のとおりである。

【0078】表14

元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	82.14	82.23
H	8.66	8.64

【0079】なお、ここで使用した硫酸ジ-n-ブチルは次の方法で合成した。即ち、2L四口フラスコに乾燥したn-ブチルアルコール547.2gを入れ、攪拌しながら塩化チオニル400.0gを2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下すると発熱が大きいので、水浴中で反応液の温度を35~40℃に保持し、塩化水素の発生と同時にゆっくりと加温してさらに35~40℃の温度で滴下した。滴下終了後、オイルバスを用いて昇温して反応を完結させ、残存する塩化水素を追い出した後、残分を15mmHgの圧力で減圧蒸留して110~115℃で留出した亜硫酸ジ-n-ブチルを回収した。回収した亜硫酸ジ-n-ブチルは425.3g (収率65.2%) で、無色透明な液体であった。さらにこのようにして得られた亜硫酸ジ-n-ブチル425.3gを1L四口フラスコに入れ、水冷しながら塩化スルフリル147.8gを1時間かけてゆっくりと滴下した後、100~110℃で1時間反応した。この間、発生する二酸化硫黄を気体吸収トラップに接続して除去した。二酸化硫黄の発生が弱まってから、130~135℃で3時間加熱して副生成物である塩化n-ブチルを留去した。残った反応液を300mL分液ロートに入れ、飽和炭酸ナトリウム水溶液50mLで洗浄し、有機層を分離して無水炭酸カリウムを入れ、一晩放置して乾燥した。乾燥後、反応液を減圧留去し、おおよそ4mmHgで110~113℃で留出した硫酸ジ-n-ブチル172.6g (収率、塩化スルフリルより75.0%) を回収した。得られた硫酸ジ-n-ブチルは無色透明の液体であり、純度は98.0% (ガスクロマトグラフ: 面百分) であった。元素分析の結果は表15のとおりである。

【0080】表15

表16

実施例No	化合物名	造の新規性	濃度 (外割)	結晶析出
9	2-エチル-9,10-ジ(メトキシ)アントラセン	新規	15%	なし
10	2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン	公知	5%	あり
11	9,10-ジエトキシアントラセン	公知	5%	あり

【0085】実施例10および実施例11で用いたアントラセン化合物を含有する樹脂組成物で塗膜を形成したとき、樹脂に対する濃度が外割で5w%の添加量の場合は膜面に各々のアントラセン化合物の結晶が析出し、均

* 元素	実測値 (重量%)	計算値 (重量%)
C	45.62	45.68
H	8.65	8.64
S	15.23	15.25

【0081】硫酸エステル化合物を用いたその他のアントラセン誘導体の合成例

以下、実施例8に準じた方法で硫酸エステル化合物を合成し、さらに実施例7および実施例8に準じた方法で硫酸エステル化合物とアントラキノン誘導体をヒドラジンもしくはその誘導体を用いて還元した化合物を反応させて、以下のようなアントラセン誘導体を合成できる。

【0082】・2-エチル-9,10-ジ(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)アントラセン

・2-エチル-9,10-ジ(4-メチル-3-ペンテニルオキシ)アントラセン

・2-エチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン

・2-フェニルチオ-9,10-ジメトキシアントラセン

・1-クロル-9,10-ジメトキシアントラセン

・2-ドデシル-9,10-ジメトキシアントラセン

・2-ステアリル-9,10-ジメトキシアントラセン

・2,4-ジメチル-9,10-ジ(2-ヒドロキシエチルオキシ)アントラセン

・2-エチル-9,10-ジ(2-n-ブチルオキシエチルオキシ)アントラセン

【0083】実施例9~11

実施例1~8で調製した9,10-ジエーテル化アントラセン誘導体をセロキサイド2021 (ダイセル化学(株): 脂環式エポキシ樹脂) に加熱溶解した後、5℃の冷蔵庫に1週間保管して結晶の析出状況を確認した結果を表16に示す。本発明の新規なアントラセン化合物である2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセンは、公知のアントラセン化合物2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセンに比べて明らかに溶解性が向上していることが判る。

【0084】

一でフラットな膜面が得られない可能性が極めて高く、実施例9で用いた新規な構造を有するアントラセン化合物を含有する樹脂組成物と比較した場合、非常に塗工性が劣る。

【0086】実施例12

次のようにしてエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂を合成した。フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EPPN-503、エポキシ当量180.5）361.0g（2当量）、ジメチロールプロピオン酸134.1g（1モル）カルビトールアセテート86.7g及びソルベントナフサ37.1gを仕込み、90℃に加熱攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで反応液を60℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1.86g（0.007モル）を仕込み、100℃に加熱し、約20時間反応し、酸価が0.7mg KOH/g以下になったら、次いで、50℃まで冷却し、クメンヒドロパーオキサイド1.07g（0.007モル）、カ*

エポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂
CYRACURE UVI-6990*6
2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセン
プロピレングリコールモノメチル
エーテルアセテート

*6 ユニオンカーバイド社製光カチオン重合開始剤（有効成分50wt%）

【0089】上記樹脂組成物をガラス基板上に1000rpm、30秒でスピコートし、80℃のオーブンで30分間前ベーク後、高圧水銀灯を用い2000mJ/cm²の露光量でステップタブレット（コダック社製No. 2）を焼き付けた。次に、90℃のオーブンで30分間後ベークし、次いで1%炭酸ソーダ水溶液で現像後、現像により溶解して除去されない硬化膜、即ち残膜が残ったステップ段数を確認した。その結果、2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセンを添加しない比較例では、5段（露光量315mJ/cm²）迄しか残膜が残らなかったのに対し、2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセンを添加した実施例12では、9段（露光量79mJ/cm²）迄残膜が残り、2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセンの明らかな増感効果が確認された。 ※

*ルビトールアセテート169.4g及びソルベントナフサ72.6gを仕込み、約3時間反応し反応触媒であるトリフェニルホスフィンを酸化して触媒活性を失活させた。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸184.2g（1.21モル）を仕込み、95℃で10時間反応を行い、エポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂（固形分濃度65%）を得た。生成物（固形分）の酸価は、約100mg KOH/gであった。

【0087】このようにして得られたエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂を用い、次の表17に示される樹脂組成物を調製した。

【0088】

表17

実施例12	比較例
5g	5g
0.490g	0.490g
0.245g	—
3.860g	3.860g

※【0090】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の新規なアントラセン化合物は公知のアントラセン化合物に比べて種々のカチオン重合性化合物に対する溶解性が高く、必須成分としてカチオン重合性化合物とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤とこの新規なアントラセン化合物とを含有する光重合性組成物は、優れた硬化性能を示す。また、アントラキノンの還元ヒドラジン類を用い、更に適当なアルキル化剤を反応することによって、所望の構造のアントラセン誘導体を短時間に収率良く簡易かつ安価に製造することが可能となった。この製造方法は金属系還元剤を使用しないので、触媒の回収工程を省略する事が出来、工業的に有用である。

【要約】

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
G 0 3 F 7/028

識別記号

F I
G 0 3 F 7/028

データベース（参考）

THIS PAGE BLANK (USPTO)